

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—25691

⑪Int. Cl.²
C 08 F 8/00
C 08 F 8/36

識別記号

⑫日本分類
26(3) F 2
26(3) F 114.1

庁内整理番号
6779—45
6779—45

⑬公開 昭和53年(1978)3月9日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭架橋ポリスチレンスルホン酸及びその製法

⑮特 願 昭52—68037

⑯出 願 昭52(1977)6月10日

優先権主張 ⑰1976年6月10日⑱アメリカ国
⑲694785

⑳発 明 者 カーミン・ピー・アイオバイン
アメリカ合衆国ニュー・ジャ
ージー州サマーセット・フオック
スウッド・ドライブ18

同 デリツプ・ケイ・レイ・チョー

ハリー
アメリカ合衆国ニュー・ジャ
ージー州ブリツジウォーター・ロ
ーリング・ヒルズ・ロード484
⑰出 願 人 ナショナル・スターチ・アンド
・ケミカル・コーポレイション
アメリカ合衆国ニュー・ジャ
ージー州ブリツジ・ウォーター・
フアインダー・アベニュー10

㉑代 理 人 弁理士 江崎光好 外1名

明 細 書

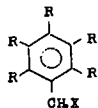
1. 発明の名称 架橋ポリスチレンスルホン酸及
びその製法

2. 特許請求の範囲

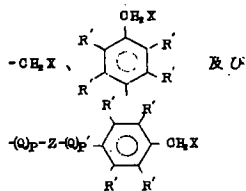
1. a) ポリスチレン又はスチレン共重合体をス
ルホン化剤に溶かし；

b) これに

(i) 一般式



[式中少なくとも一つのRは



から成る群から選ばれ；Xは-OH、

-OL又は-Brであり；Qは酸素又は硫
黄であり；P及びP'は独立に選ばれる
0又は1の値をもつ整数であり；Zは
炭素原子1〜10個を含む基であつて、
直鎖アルキル基及び枝分れしたアルキ
ル基から成る群から選ばれ；残りのR
とR'は水素、炭素原子を1〜3個含む
アルキル基及び炭素原子を1〜3個含
むアルコキシ基から成る群から選ばれ
る]

で示される化合物及び

(ii) 少なくとも2個の-CH₂X基(ただしX
は上記と同じである)を含む多核アリー
ル化合物(この化合物は更に、-OH、炭
素原子1〜3個を含むアルキル基及び炭
素原子1〜3個を含むアルコキシ基から
成る群から選ばれる置換基により置換さ
れていることができる)

から成る群から選ばれる架橋剤0.1〜5モ
ル%を加え、

特開昭53-25691(2)

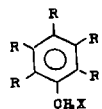
- c) 生じた溶液をスルホン化剤に、5～25℃の温度に反応を維持しながら加え、
- d) 生じた架橋重合体スルホン酸の沈殿を回収する処理段階を包含する、スチレンを少なくとも5重量%含む分子数が800～4,000,000のポリスチレンとスチレン共重合体の架橋とスルホン化を同時に行う方法。
2. スチレンが重合体の少なくとも25重量%の濃度存在する特許請求の範囲第1項記載の方法。
3. 架橋剤が、 α,α' -ジクロロキシレン、2,4,6-トリスクロロメチルメシチレン、1,4-ビス-クロロメチルジユレン、1,4-ビス-ヒドロキシメチルベンゼン、4,4'-ビス-ブromoメチルジフェノキシエタン、4,4'-ビス-クロロメチルジフェニルメタン、4,4'-ビス-クロロメチルビフェニル、1,6-ビス-クロロメチルナフタリン、1-(p-クロロメチルフェニル)-2-(p-クロロメチル

ルチオフェノキシ)-エタン、及び1,6-ビス-ヒドロキシメチルアントラセンから成る群から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の方法。

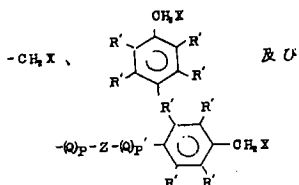
4. 架橋剤が0.1～1.5モル%の量用いられる特許請求の範囲第1項記載の方法。
5. スルホン化剤が、三酸化硫黄、過酸化水素、ハロスルホン酸及び三酸化硫黄付加化合物から成る群から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の方法。
6. スルホン化剤が三酸化硫黄と過酸トリアルキルの付加により得られる特許請求の範囲第1項記載の方法。
7. 使用されるスルホン化剤の量が、利用できる芳香族の含有成分のモル数に対して少なくとも等モルであり、且つ生じる重合体が完全に置換されている特許請求の範囲第1項記載の方法。
8. 使用される溶剤が脂肪族炭化水素又は塩素化した炭化水素である特許請求の範囲第1項

記載の方法。

9. 溶剤が1,2-ジクロロエタンである特許請求の範囲第1項記載の方法。
10. ポリスチレン又はスチレン共重合体と、
- (i) 一般式



〔式中少なくとも一つのRは



から成る群から選ばれる；Xは-OH、-Cl又は-Brであり；Qは酸素又は硫黄であり；P及びP'は独立に選ばれる0又は1の値をもつ整数であり；Zは炭素原子1

～10個を含む基であつて、直鎖アルキル基及び枝分れたアルキル基から成る群から選ばれる；残りのRとR'は水素、炭素原子を1～3個含むアルキル基及び炭素原子を1～3個含むアルコキシ基から成る群から選ばれる〕

で示される化合物及び

- (ii) 少なくとも2個の-CH₂X基（ただしXは上記と同じである）を含む多核アリアル化合物（この化合物は更に、-OH、炭素原子1～3個を含むアルキル基及び炭素原子1～3個を含むアルコキシ基から成る群から選ばれる置換基により置換されていることができる）

から成る群から選ばれる架橋剤とを反応させることにより得られる残留物を含有する架橋ポリスチレンスルホン酸又は架橋スチレン共重合体スルホン酸。

3 発明の詳細な説明

本発明は、ポリスチレンとスチレン共重合体

の新規な架橋重合体スルホン酸及びその製法に関する。更に詳しくは、本発明は選択した架橋剤を使用してスルホン化反応の間に、重合体の架橋とスルホン化が均一で同時に且つ能率的に行なわれるように、架橋ポリスチレンスルホン酸又は架橋スチレン共重合体スルホン酸を製造する方法に関する。本方法では先行技術で公知されていない架橋スチレン重合体スルホン酸が生じる。

架橋ポリスチレンスルホン酸又は架橋スチレン共重合体スルホン酸を製造するための先行技術の方法は、二官能試薬で前以つて架橋されているか又は重合体自体の背骨に共重合したハロゲン化アルケニルを含んでいる重合体のスルホン化を含む。また架橋は、スチレンジビニルアリール化合物をスルホン化する場合がそうであるように、重合体の形成中に行うことができる。スチレン重合体は分子中にハロゲン化アルケニルをフリーデル・クラフト型酸と一緒を含むことができるが、そのものは、スルホン化中に

ことにより、分子数が800~4000のポリスチレンまたはスチレン共重合体を、均一混合物でのスルホン化中に架橋してどのような程度の水溶液にすることもできる。この架橋剤は、重合体の背骨の一部ではなく、スルホン化剤によつてだけ活性化される。それ故、この架橋剤は、スチレン重合体がスルホン化地帯に入るまでスチレン重合体と相互作用せず、それによりスチレン重合体自体が反応の間中括けている均一系で、スルホン化と架橋が同時に行なわれる。

生じる架橋は熱に安定な、再現性のある且つ加水分解を受けない共有炭素結合であり；先行技術の方法を使つて得難い特性である。

その上、架橋剤が重合体の背骨の一部ではないので、可溶性の細の破られたスルホン酸、不溶性のスルホン酸またはこれらの両極端の間のすべての溶解度のスルホン酸を製造するのに同じ架橋剤を、単に架橋剤の量を調節することにより使用することができる。同じ理由で、

特開昭53-25691(3)

高温にさらすと架橋してスルホン化した架橋した重合体を生じる。あとの方法は本開昭53-2628193号に記載されている。

このように先行技術の方法は、全部の場合に、重合体の背骨に特別の成分を必要とし、それによりスルホン化する重合体の分子数と架橋剤濃度の選択が制限される。その上、スルホン化する前に重合体を架橋する場合に目的の重合体に架橋される架橋剤は出発物質のポリスチレン共重合体に入られなければならない。しかしながらしばしば高い架橋密度が目的生成物に望まれ、このことは不完全な又は部分的なスルホン化をおこすスルホン化媒質に不溶性のスチレン重合体での運転を必要とする。同様に、不完全なスルホン化は、ハロゲン化アルケニル等が重合体に導入される場合に行なわれる、なぜならスルホン化に利用できる芳香族の場所が比例して減るからである。

本発明によれば、スチレン重合体のスルホン化溶液に特別の架橋剤0.1~5モル%を加える

広範囲の分子数のスルホン化したポリスチレンを同じスチレン系から、架橋剤の量を減らすことにより製造することができる。更に、スルホン化が均一相で架橋と同時に起こるので、重合体の芳香族基に事実上完全にスルホン酸基を導入することができる。

このように、本発明の方法は、架橋の分子数、架橋度及びスルホン化度を互に独立に選択することのできるスルホン化した、架橋したポリスチレンまたはスチレン共重合体の製造を可能にする。その上、本発明は利用できる芳香族基について十分にスルホン化したポリスチレンとスチレン共重合体を製造するための方法を提供する；このように十分にスルホン化した物は先行技術を用いた場合には製造することができなかった。

本発明で使用するのに適すスチレンのホモポリマーと共重合体は、スチレン含量が少なくとも約5重量%、望ましくは少なくとも25重量%であり、スルホン化剤に溶解性を示し且つ

約800~4,000,000の範囲内の分子量をもつような重合体を包含する。

スチレンと共に使用するのに適す共重合できるモノマーは例えば、アクリル酸アルキル ($C_1 \sim C_{18}$) とメタクリル酸アルキル ($C_1 \sim C_{18}$)、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、アクリロニトリル及びオレフィン、例えばアクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、イソブチレン、アクリル酸ブチル等を包含する。

その外、スチレンと共重合できる芳香族モノマーを使用することができる。このようなモノマーは、ビニルアール化合物例えばビニルナフタリン、ビニルジフェニル、ビニルフルオレン等及びそれらの核置換誘導体例えばアルキル、アリール、アルカリル、アルアルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、クロロ、フルオロ、クロロメチル、フルオロメチル及びトリフルオロメチル核置換誘導体例えばメチルスチレン等；アルファ-アルキル-ビ

ニル置換芳香族化合物例えばイソプロベニル若しくはアルファ-メチル-ビニル、アルファ-エチル-ビニル、アルファ-プロピル-ビニル等で置換した芳香族化合物を包含する。このような芳香族モノマーをスチレンと重合させて本発明により処理すると、スチレンのスルホン化の外にモノマーの芳香族基のスルホン化もおこるということがわかるであろう。スルホン化剤に溶ける共重合体を必要とすることにより、二官能化合物例えばジアクリレート、ジビニルアロマチックス及びジアリル化合物との共重合で生じるような先に架橋した重合体は本発明の範囲から除外されるであろうということも当該技術分野に属する者にはわかるであろう。

本発明を実施するのに用いる特別の架橋剤は次の構造：

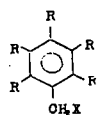


(ただしXは-OH、-Cl及び-Brから成る群から選ばれる)

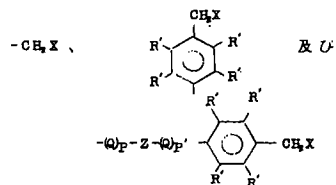
で示される少なくとも二つの基をもつアリール

化合物から選ばれる。更に詳しくは、有用な架橋剤は次の一般構造により示される：

(i) 一般式



[式中少なくとも一つのRは



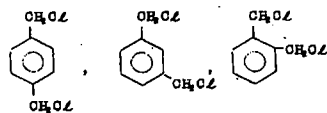
から成る群から選ばれ；Xは-OH、-Cl又は-Brであり；Qは酸素又は硫黄であり；P及びP'は独立に選ばれる0又は1の値をもつ整数であり；Zは炭素原子1~10個を含む基であつて、直鎖アルキル基及び枝分れたアルキル基から成る群から選ばれ；

残りのRとR'は水素、炭素原子を1~3個含むアルキル基及び炭素原子を1~3個含むアルコキシ基から成る群から選ばれる]で示される化合物及び

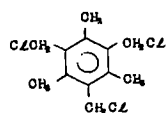
(ii) 少なくとも2個の-CH₂X基(ただしXは上記と同じである)を含む多核アリール化合物(この化合物は更に、-OH、炭素原子1~3個を含むアルキル基及び炭素原子1~3個を含むアルコキシ基から成る群から選ばれる置換基により置換されていることができる)。上記の試薬の官能基CH₂Xの位置は架橋剤の効能には決定的でないことは注意すべきである。

例証となる架橋剤には次の化合物が含まれる：

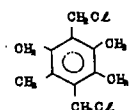
α,α'-ジクロロ-キシレン：



2,4,6-トリスクロロメチルメシチレン：



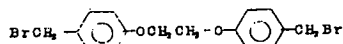
1,4-ビス-クロロメチルジフェニル:



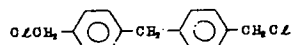
1,4-ビス-ヒドロキシメチルベンゼン:



4,4'-ビス-ブロモメチル-ジフェノキシエタン:

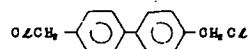


4,4'-ビスクロロメチルジフェニルメタン:

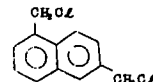


4,4'-ビス-クロロメチルビフェニル:

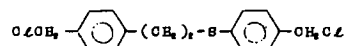
特開昭53-25691 (5)



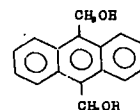
1,6-ビス-クロロメチルナフタリン:



1-(p-クロロメチルフェニル)-2-(p-クロロメチルフェニル)エタン:



1,6-ビス-ヒドロキシメチルアントラセン:



使用する架橋剤の量は、特異試薬の種類と共重合体基質の種類、目的生成物に望まれる分子量及び目的生成物に望まれる溶解性又は不溶解

性の高さを含む多数の因子により変わる。一般に、スチレン成分の芳香族含量に基づいて0.1~5モル%の水準の架橋剤を使用することができるが、約1.5%以下の水準が特に望ましい。架橋のレベルを下げると水溶性の重合体が生じ、架橋のレベルを上げると例えばイオン交換樹脂として有用な水に不溶のスルホン化した重合体が生じる。

スチレンを含む重合体をスルホン化するのに従来用いられたどんなスルホン化剤も使用することができる。適当な試薬には三酸化硫黄、発煙硫酸、ハロスルホン酸及び三酸化硫黄付加化合物が含まれる。三酸化硫黄の適用できる付加化合物の中には三酸化硫黄と錯化剤例えばビリジン、トリアルキルアミン、ジメチルホルムアミド、エーテル、例えばビス-2-クロロエチルエーテル及びジオキサン、燐酸トリアルキル及び亜燐酸トリアルキルとの錯体が含まれる。これらの試薬は当該技術分野に属する者によく知られており、芳香族スルホン化を取扱った種々

のテキスト、例えばイー・イー・ギルバート「スルホン化及び関連反応」、インターサイエンス発行、ニューヨーク(1965)に記載されている。望ましい種類のスルホン化剤は三酸化硫黄と燐酸トリアルキル(0.1~0.8)の付加化合物から得られる。このような付加生成物の製造とそれによるスルホン化は米国特許3,072,703号及び3,072,618号にそれぞれ記載されており、その開示を引用してここに記載した。

使用するスルホン化剤の量は多数の因子例えば使用する試薬と基質、及び目的生成物に望まれる溶解度とスルホン化度に左右されて広範囲に変わる。もし十分に置換したスルホン化したスチレン重合体又は共重合体を望むならば、使用するスルホン化剤の量は利用できる芳香族の含有成分のモル数に対して少なくとも毎モルであらねばならない。

スルホン化と架橋の条件は、スルホン化反応で従来用いられた条件である。従つて、スルホン化剤と反応しないどの脂肪族炭化水素又は塩

酸化した炭化水素も溶剤として使用することができる。特に1,2-ジクロロエタンを溶剤媒質として使用するが、上記のようなスルホン化反応に有用であることが知られている他の溶剤も使用することができる。

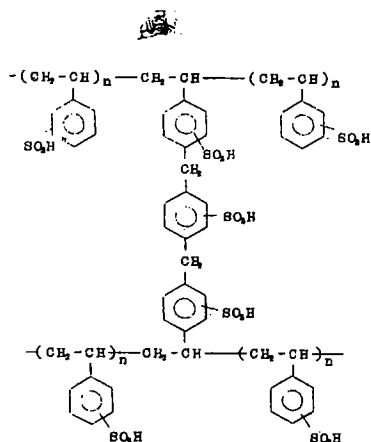
反応条件を究めて特別の工業的事情に適合させることができるが、次の一般的製造手順は例と考えることができる。ポリステレン又はその共重合体を1,2-ジクロロエタンに、溶剤中のポリマー濃度が1~50重量%の範囲になるように溶かす。この溶液へ適当な量の架橋剤を加える。混合物を攪拌して重合体と架橋剤を溶かす。次に、生じた重合体の溶液はスルホン化剤と一緒に同時に反応器に加える(スルホン化の付加生成物をその場でつくる場合には溶剤と架橋剤を反応器に前以つて入れておく)。反応はすぐに起るので冷却して温度を5~25℃に保つ。生成物は、生じるにつれて反応混合物から析出する。

次に生成物を文献に記載されている適当な処

理の中のどれかによつて、例えば酸の形が望ま^しければ^{字加入}伊過するか又は水で抽出することにより、又は塩の形が望ましいならば中和することにより、又はアルカリ金属の炭酸塩で安定化して伊過することにより単離する。

架橋剤の化学的性質、架橋剤の使用量及びポリステレン基質は全部可変であるから、架橋ポリステレンスルホン酸又は架橋ステレン共重合体スルホン酸は一つの構造で表わすことができず、本明細書中で開示したその製造方法によつて定換することができると思われるだけである。しかし、代表的な架橋剤を考慮する場合には、本発明の実施上必要な構造単位の基本型を特徴とすることができる。

従つて、平均分子量250000(重合度2404)のポリステレンの架橋とスルホン化を本発明に従つて、 α, α' -ジクロロ-p-キシレン0.25モル%を使つてスルホン化媒質中で行なつた場合には、代表的な生成物は次の構造で表わすことができる：



以下、実施例により説明するが、本発明の範囲はこれに限られると考えられるべきではない。実施例において部は他の方法で記載しない場合には重量部である。

実施例1

この実施例は、本発明の架橋ポリステレンスルホン酸を製造するのに使用する一般的方法を説明するためのものである。

機械的攪拌装置、冷却器及び乾燥管を取付けた1Lの三頸フラスコに、1,2-ジクロロエタン900g及び α, α' -ジクロロ-p-キシレン0.175gを入れた。攪拌しながら、分子量が480000の乾燥した粉末にしたポリステレン100gを加えた。全部のポリステレンが溶解する迄、混合物を攪拌した。この溶液を溶液Aと呼んだ。

スルホン化用容器、即ち攪拌機、温度計、乾燥管を付けた冷却器及び気体導入管を取付けた5Lのモルトンフラスコ³を一時間乾燥除去でき²れいにした。反応器へ、水分が0.009%の1,2-ジクロロエタン1250g及び燐酸トリエチル35gを加えた。反応混合物の温度を15~20℃に保ち、 SO_3 (液体、安定化したもの)15.82gを徐々に加えた。 SO_3 のこの量は、燐酸トリエチルとの1モル：1モルの錯体を形成させるのに十分であつた。

温度が安定になつたとき、溶液A(820ml)及び安定化した SO_3 77.5g(42ml)を同時

に加え始めた。添加速度は溶液Aに対しては20 ml/分、 SO_2 に対しては1 ml/分に保つた。スルホン化の間の温度は15~21℃に保つた。スルホン化したポリスチレンは生成するにつれて沈殿した。

対照として、この同じ手順を、原料溶液Aから α, α' -ジクロロ-P-キシレン0.175gを除いて繰返した。

両方の重合体は、5%水溶液のブルックフィールド(RVF)粘度を測定することにより架橋度を測定して評価した：

	粘 度	スルホン化度
対 照	100cpe	0.945
架橋した物	2080cpe	0.939

実施例2

この実施例は、同じ基質物質ポリスチレンのスルホン化に用いる架橋剤のレベルを単に調節することにより溶液の性質が非常に異なるスルホン化したポリスチレンを製造するのに本方法がいかに役立つかを示すためのものである。こ

に、 SO_2 の速度は1 ml/分に調節した。添加の間、冷却して温度を15~20℃に保つた。架橋ポリスチレンスルホン酸は、生じるにつれて溶液から析出した。

スルホン化が終了したとき、粉末の炭酸ナトリウム-水化物1.43gを反応容器に加え、混合物を1時間攪拌した。安定化した生成物を採取し、60℃で2時間乾燥させた。1%水溶液をつくつて、スルホン化したポリマーの性質を調べ、室温でブルックフィールド粘度を測定した。データを表1と図面に示した。

表1

実験	架橋剤 モル%	1%でのブルックフィールド粘度	形
A	0	55 cpe	澄んだ溶液
B	0.10	250 "	澄んだ溶液
C	0.20	1,350 "	澄んだ溶液
D	0.25	3,000 "	澄んだ溶液
E	0.35	11,680 "	わずかに粒状
F	0.50	5,800 "	適度に粒状
G	0.60	590 "	非常に粒状

特開昭53-25691 7)

の実施例で得た結果は図面に示した。

一般的な手順

スルホン化用の原料溶液は、ポリスチレン(分子量250,000)220g及び望ましい α, α' -ジクロロ-P-キシレンを、水を0.008%含む1,2-ジクロロエタン1980gに溶かすことにより製造した。

ステンレス鋼の攪拌機、温度計、乾燥管を付けた冷却器及び気体導入管を取付けた5Lのモルトン容器を乾燥した窒素で1時間きれいにした。次に、1,2-ジクロロエタン2500g及び亜硫酸トリエチル233gを反応器に加え、温度を15℃に下げた。

冷却しながら、安定化した SO_2 1114gを反応器へ、過酸エステルと1:1の割合を形成させるために滴下させた。温度が安定になったとき、ポリスチレン及び架橋剤を含む原料溶液2000g(1640ml)の添加をし始めた。同時に、安定化した SO_2 1546g(835ml)の添加もし始めた。原料溶液の速度は20ml/分

実施例3

この実施例はポリスチレンと架橋剤を過酸の過剰の広さを示すためのものである。

表2表に示した量の種々の重合体と共重合体を使つて実施例2に記載した一般的な手順を繰返した。使用した重合体を次に示す：

重合体A	ポリスチレン(分子量250,000)
重合体B	ポリスチレン(分子量 3×10^4)
重合体C	ポリスチレン(分子量30,000)
重合体D	スチレンとアクリロニトリルの共重合体(スチレン75%、分子量300,000)
重合体E	スチレンとメタクリル酸メチルの共重合体(スチレン70%、分子量280,000)
重合体F	スチレンと無水マレイン酸の共重合体(スチレン76.1%、分子量2000)
重合体G	ポリスチレン(分子量500,000)
重合体H	スチレンとp-tert-ブチルスチレンの共重合体(スチレン39.6%、分子量750,000)

得られた粘度の結果は表2表に示した。

特開昭53-25691 (8)

成 分	第 2 表									
重合体 A	—	—	—	—	50	50	200	200	—	—
重合体 B	75	75	75	75	—	—	—	—	—	—
重合体 C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	200
重合体 D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 G	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 H	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α, α' -ジクロロ-P-キシレン	0.12	0.25	0.65	0.88	—	—	—	—	—	118
4,4'-ビスクロロメチル-ジフェニルメタン	—	—	—	—	1.3	—	—	—	—	—
4,4'-ビスクロロメチル-ジフェニルエタン	—	—	—	—	—	1.4	—	—	—	—
1,4-ビスクロロメチルジユレン	—	—	—	—	—	—	—	156	—	—
P-キシレン- α, α' -ジオール	—	—	—	—	—	—	0.66	—	—	—
2,4,6-トリメ-(クロロメチル)-メシチレン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
o,o'-ビス-(プロモメチル)ビフェニル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,4-ビス-(α -クロロ-P-トリル)エーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,2-ジクロロエタン	2350	2350	2350	2350	450	450	1800	1800	1800	—
1,2-ジクロロエタン(前もつて入れた)	2500	2500	2500	2500	625	625	2500	2500	2500	—
純粋トリエチル	262	262	262	262	17.5	17.5	233	23	70	—
BO ₂ (全体)	732	724	724	717	47.4	47.8	1689	1654	1884	—
Na ₂ CO ₃ ・H ₂ O	72	70	70	662	4.5	4.6	147	142	179	—
1%の粘度 cps	—	—	—	—	—	—	5400	—	—	—
2.5%の粘度 cps	—	—	—	—	2500	3000	—	5300	—	—
0.5%の粘度 cps	800	1825	7500	10500	—	—	—	—	—	—
対照	400	400	400	400	15	15	38	38	15	—
5%の粘度 cps	—	—	—	—	—	—	—	—	—	200

成 分	第 2 表 (続 き)									
重合体 A	—	—	200	200	50	—	—	—	—	—
重合体 B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 D	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 E	—	200	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体 F	—	—	—	—	—	—	—	200	—	—
重合体 G	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—
重合体 H	—	—	—	—	—	—	—	—	200	—
α, α' -ジクロロ-P-キシレン	—	118	—	—	—	—	0.175	—	0.26	—
4,4'-ビスクロロメチル-ジフェニルメタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,4'-ビスクロロメチル-ジフェニルエタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,4-ビスクロロメチルジユレン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P-キシレン- α, α' -ジオール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4,6-トリメ-(クロロメチル)-メシチレン	—	—	0.51	—	—	—	—	—	—	—
o,o'-ビス-(プロモメチル)ビフェニル	—	—	—	—	—	1.6	—	—	—	—
1,4-ビス-(α -クロロ-P-トリル)エーテル	—	—	—	0.51	—	—	—	—	—	—
1,2-ジクロロエタン	1080	1986	1800	1800	450	1900	1840	1800	—	—
1,2-ジクロロエタン(前もつて入れた)	1250	2500	2500	2500	650	1250	1250	2500	—	—
純粋トリエチル	10	489	233	233	17.5	35	264	274	—	—
BO ₂ (全体)	933	1311	1657	1657	47	51	743	94	—	—
Na ₂ CO ₃ ・H ₂ O	623	124	143	143	44.8	189	—	234	—	—
1%の粘度 cps	—	530	1000	400	—	—	—	1250	—	—
2.5%の粘度 cps	9800	—	—	—	2700	—	—	—	—	—
0.5%の粘度 cps	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
対照	—	—	38	38	15	100	—	150	—	—
5%の粘度 cps	—	—	—	—	—	2080	—	—	—	—

実施例 4

この実施例には不溶性の架橋ポリスチレンスルホン酸の製造を示した。

原料溶液は、ポリスチレン(分子量250000) 220g及び2,4,6-トリス(クロロメチル)ベンゼン5gを、水分を0.08%含む1,2-ジクロロエタン1980gに溶かして製造した。

実施例2に記載したような5Lの反応器を一時間乾燥した状態できれいにした。次に1,2-ジクロロエタン2500gを反応器に加え、温度を15℃に下げた。

スチレンと架橋剤を含む原料溶液2000g(1640ml)の添加を始めた。同時に安定化した BO_3 1546g(83.5ml)の添加も始めた。原料溶液の速度は20ml/分であつた。添加の間冷却して温度を15~20℃に保つた。架橋ポリスチレンスルホン酸は生成するにつれて溶液から析出した。スルホン化後、重合体を採取して一回メタノールで洗い、再び水に懸濁

物に一時間にわたつて加えた。

実施例1に記載したような5Lのモルトンフラスコに1,2-ジクロロエタン1000gを入れた。冷却しながら、重合体の溶液2000gとスルホン化試薬の溶液を同時に2時間にわたつて加えた。反応温度は15~20℃に保つた。スルホン化後、混合物を30分攪拌し、次に炭酸ナトリウム216gを加えた。

安定化した重合体を採取して乾燥した。目的生成物の1%水溶液は、対照の35 cpsと比べて約235 cpsのブルックフィールド粘度を示した。

実施例 6

実施例1に記載した一般的な手順に従つて、次の重合体を次の試薬量でスルホン化することもできた：

- (a) メタクリル酸メチルとスチレンの90/10の共重合体200部を、1,4-ビス(クロロメチル)ベンゼン222部及びクロロスルホン酸224部でスルホン化した。生成物は架橋し

特開昭53-25691 (9)

した。重合体は充分に架橋しているのたいたした溶液粘度をなさない。それ故、生じた架橋した物質は、0.5 meq/g(乾燥基体)のイオン交換容量に相当する0.90~0.95の近似値のD.B.で特徴づけられ、イオン交換の用途に非常に良く適した重合体になつた。

実施例 5

この実施例では、本発明の架橋ポリスチレンスルホン酸の製造に別のスルホン化方法を使用した。

重合体A 220g、1,2-ジクロロエタン1980g及び α, α' -ジクロロ-p-キシレン0.37gを含む原料溶液を製造した。

複合スルホン化剤を次のようにして製造した：

ガラス/テフロン攪拌機、窒素そうじ機、温度計、蒸留器及び乾燥管を取付けた2Lの丸底フラスコに、ビス(ベータクロロエチルエーテル)277.4g及び1,2-ジクロロエタン1000gを入れた。15~20℃の温度に保つように冷却しながら、 BO_3 1533gを混合

していたが水で膨潤した。

- (b) イソブチレンとスチレンの80/20の共重合体100部を BO_3 154部、酢酸トリエチル35部及び2,2'-ジクロロ-p-キシレン17部でスルホン化した。生成物は架橋していたが水で膨潤した。

当該技術分野に属する者に認められるであろうように、成分、割合及び手順は、本発明の範囲及び精神の範囲内で変更することができる。

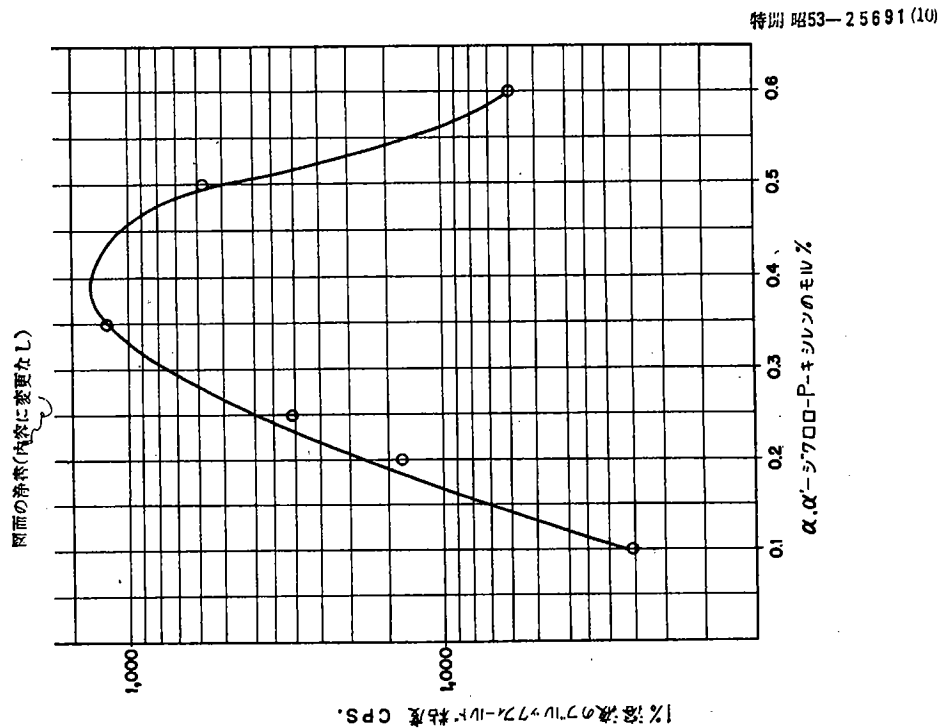
4. 図面の簡単な説明

図は、この明細書中で開示した架橋剤の一つである α, α' -ジクロロ-p-キシレンの使用量を調節することにより一つの特別なポリスチレン基質から得られる広範囲の粘度(従つて広範囲の溶解性)を例証するためのグラフである。

代理人 江崎光好
代理人 江崎光史

大
印

特
印



手続補正書 (方式)

昭和52年9月28日

特許庁長官 鹿谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和52年特許願第18037号

2. 発明の名称

架橋ポリスチレンスルホン酸及びその製法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

氏名 ナショナル・スター・アンド・ケミカル
(名称) コーポレーション

4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門2丁目8番1号 (虎の門ビルヂング)
(電話 03 (502) 1476 (代表))氏 名 弁護士 (4012) 江 崎 光 好
は か 1 号

5. 補正命令の日附

昭和52年9月28日

6. 補正の対象

原書の発明書及び出願人の補正明細書

図面 要性状

7. 補正の内容

別紙の通り